

磁性体における相互作用の競合と量子効果

福井大学工学部 目片 守

1. 磁気相転移と相互作用の競合

Weissの分子場理論以来、強磁性体にせよ反強磁性体にせよ磁気相転移は磁気モーメントの協力現象として理解されてきた。しかし、Isingは磁気相互作用があっても長距離秩序への転移がない場合があることを、Isingスピン一次元格子において厳密に証明した。この研究を二次元格子に拡張したOnsagerはIsingスピン正方格子の厳密解を求め、有限温度に転移点をもつことを示した[1]。この研究に刺激されて1950年Wannierは三角格子において[2]、翌1951年にはSyojiがカゴメ格子において[3]、Isingスピンは有限温度に転移点をもたないことを示した。しかし、これらのスピンプラストレーションの先駆的研究は1970年代の後半に実験的にプラストレーションに起因する特異な現象が問題とされるまで一部の統計力学研究者以外にはあまり省みられなかった。

磁性体における相互作用の競合が引き起こす現象は、かなり前からいろいろな形で知られていた。1948年のNéelのフェリ磁性理論では、それぞれの副格子内の反強磁性相互作用が強いとき二副格子の解が得られない領域があることが知られていた[4]。これは明らかに相互作用の競合によって直線的スピン配列が不安定となっているため、このような場合には複雑な副格子をもつ非直線スピン構造が基底状態になる。1960年代に脚光を浴びたスピンのらせん構造は最近接相互作用と第二近接相互作用の競合によって説明された[5]。一般的にスピンの角度配置や悪魔の階段として知られる長周期構造など複雑な副格子構造は相互作用の競合の結果である[6]。

磁性体に現れる競合は交換相互作用の間だけではない。磁区は交換相互作用とマクロな電磁エネルギーとの競合によって生じ、結晶場と交換相互作用が競合して基底状態が磁気的になったり非磁性の一重項となる。外部磁場が交換相互作用によって安定化している磁気構造を壊すと、メタ磁性転移が起こる。伝導電子をもつ金属においてはさらに交換相互作用と電子間クーロン相互作用との競合が起こる。近藤格子でのスピン揺らぎやフェルミ面効果による長周期構造などがその例である。さらに格子変形がからむとインバールのような現象が生じる。超伝導状態も交換相互作用による磁気相関より電子対相関が強いときに起こると考えることができる。

相転移において競合とともに重要な新しい概念に無秩序がある。無秩序に配列したモーメント間では強磁性相互作用と反強磁性相互作用が共存し互いに競合する結果、スピングラスが生じると考えられている。プラストレーションの概念はスピングラスの研究から生まれた[7]。強磁性体に方向が無秩序な外部磁場を加えると秩序が破壊されるランダム磁場効果は、希釈反強磁性体に均一な外部磁場を加えるという手法で実験的に証明されたが、これも交換相互作用と外部磁場の競合である。

以上のように競合はいろいろな形で相転移において普遍的に見られるもので、著しい競合があるとき、新しい現象が見られることが多い。ここでは、三角格子のようにスピンの幾何学的配置からプラストレーションが生じる幾何学的競合系の磁気的秩序化過程を中心に話す。

2. 強い競合系の基底状態

競合が強い系の基底状態は巨視的な数の多重度で縮退していて、一つの基底状態をとることができない。このような強い競合をとくにプラストレーションと呼ぶことが多いので、ここでも競合の強い極限をプラストレーションと呼ぶことにする。

競合のない磁性体の場合は、一つの基底状態のエネルギーが圧倒的に低く、低温になると二次相転移で基底状態である長距離秩序状態に転移する。ところが相互作用に競合があるといろいろな磁気構造が基底エネルギーに近いエネルギーをもつようになる。ランダムな競合系であるスピングラスはほとんど基底状態と異なるエネルギーをもつ多数のspin 配置をもち、ポテンシャルがマルチバレー構造をもつので磁場中冷却効果が現れる。

最近よく研究されているspin Peierls 系や梯子系など二量体が基本になっている量子スピン系は基底状態の上に結合エネルギーに相当するエネルギーギャップをもつ。一方、三角格子反強磁性体のように無数の縮退した状態がある場合は、共鳴原子価結合 (RVB : resonating valence bond) と呼ばれる電子対が次々と結晶の中を伝播する量子状態が実現しうる[8]。この場合は基底状態に近いspin 配置が無数に考えられるのでギャップレスとなる。これらの状態のエネルギーを模式的に表したのが図1である。

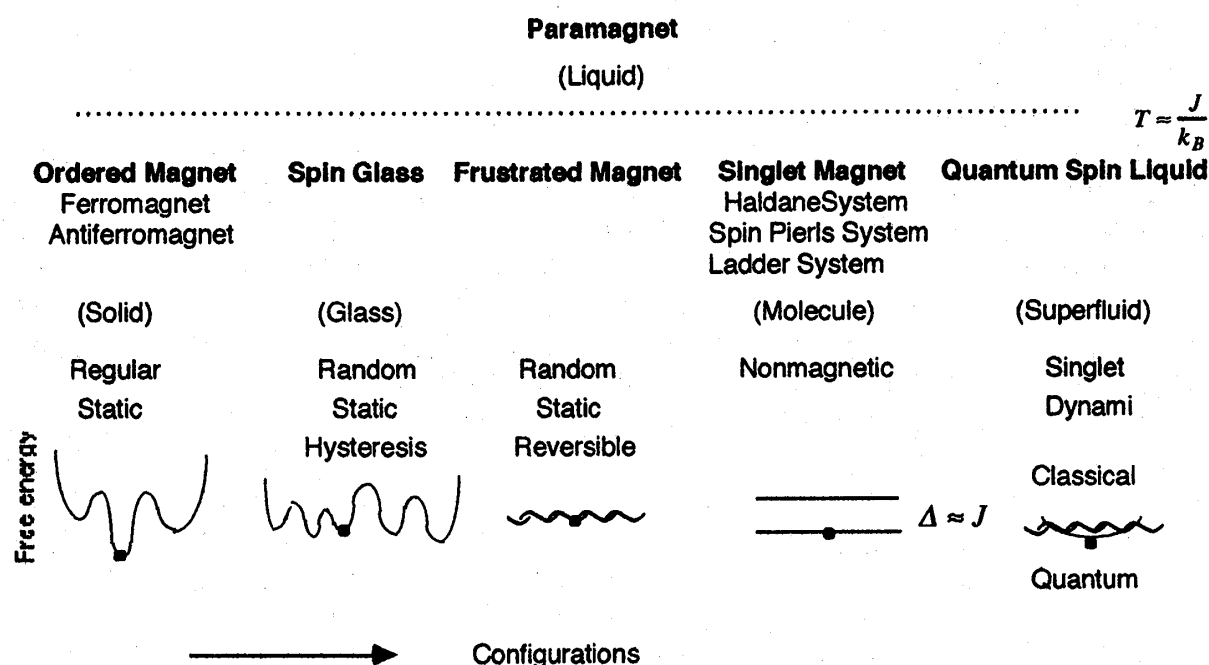


図1 いろいろな磁性体のエネルギー模式図

現実系では強いフラストレーションをもっているにもかかわらず上に述べたような単純な秩序化過程を経るわけではない。現実系では決して格子はrigidではなく状況によっては磁気モーメントを構成する電子状態も変わりうる。系はこれらの自由度の中でフラストレーションによる縮退を解いて、エネルギーが最も低い一つの状態に落ちつこうとする。最もよく見られるのは連続スピン系がとるモーメントの角度配置で、三角格子で見られる120°構造はその典型である。磁氣的秩序化に伴うわずかな格子変形はいわば磁気Jahn-Teller効果とも言うべきもので、強い超交換相互作用をもつNaCl型構造の鉄族酸化物に見られる。同様に、軌道秩序化も縮退を解く一つの可能な機構である。磁気モーメントの局在性が弱い遍歴電子型反強磁性体の場合、モーメントが縮んだり、消失することによってエネルギーの低下をはかることもある。上述のRVB状態への転移は、ほとんどすべての物質ではこれらの機構で縮退が解けて一つの基底状態が選ばれるので、まだ見出されていない。

現実のモデル系においては素朴なフラストレーションの議論のように最隣接スピンの競合する交換相互作用だけがあるのではなく、通常は第二近接や遠いスピンとの間にも相互作用があり、二次元系なら面間相互作用も無視できず、異方性エネルギーや双極子相互作用が大きな働きをする場合もある。フラストレーションの強い系では最も強い最近接相互作用の働きが互いに相殺されるために通常は無視できるような弱い付加的な相互作用が系の秩序を決める上で決定的な役割を果たすのである。フラストレーションの強い現実系で通常見られる基底状態は次の3つである。

三角格子やカゴメ格子のモデル化合物では最低温で長距離秩序状態をとるものが多い。しかし競合のない磁性体と異なり、逐次相転移により徐々に秩序を高める。三角格子の3つの副格子の中の1つが秩序化していない部分無秩序構造とか、スピンの横成分が無秩序なまま縦成分だけが秩序化する成分秩序構造などが一般的に見られる例である。このような逐次相転移は小さなエネルギー損失でエントロピーを稼げるために生じる一種のエントロピー効果である。

次によく見られるのは頂点共有型四面体格子など三次元競合系に多いモーメントのランダムな凍結である。このときモーメントは全くランダムに凍結しているのではなく、四面体などのブラケット内でスピンが高い相関をもちながら、ランダムに凍結することが多い。従って低温でのスピン相関はべき法則に従う。この状態はスピングラスと同様に磁場中冷却効果を示すが、スピングラスと異なるのは強磁性的相互作用と反強磁性相互作用の混在がなく反強磁性相互作用だけであるからWeiss温度が大きな負の値をもつことである。ブラケットの秩序化はしばしばスピンの凍結温度より高温で逆磁化率の勾配の変化として観測される。

金属磁性体の場合はフラストレーションによりモーメントが局在化せず、強いスピン揺らぎとして現れることがある。このようにスピン揺らぎが強い基底状態をもつ系では、格子歪や非磁性不純物原子によってフラストレーションが解消されるとモーメントが局在して、スピン凍結を起こす。

3. 幾何学的競合格子

幾何学的配置によって強いフラストレーションが起こるときの基本単位構造は、互いに反強磁性相互作用をする正三角形上のモーメントである。正三角形を組み合わせると相互作用経路を一周して元に戻るとき、通過する結合の数が奇数となるからnonbipartiteな格子ができる。正三角形を稜を共有して二次元的に組み合わせた三角格子や頂点を共有して組み合わせたカゴメ格子は典型的なフラストレーション系である。さらに複雑な三角カゴメ格子なども考えられる。しかし、 ^3He のフィルムなどを除き現実に扱える系は面間距離が離れた積層格子である。三角格子の積層の仕方には菱面型積層と六方型積層の2種類がある。菱面型積層の場合は面間相互作用が反強磁性的である限り面間もフラストレートしているが、六方型積層の場合は面間の相互作用の符号によらずフラストレーションはない。六方型積層構造で面内相互作用に比べて面間相互作用が極端に強い擬一次元系も三角格子としての特徴を示す。

三次元フラストレーション格子の基本単位構造は4つの正三角形を組み合わせた正四面体である。四面体の稜を共有して積み重ねると面心立方格子ができ、頂点を共有すると頂点共有型四面体格子ができあがる。三次元フラストレーション格子としては、四面体格子以外に、正三角形を三次元的につないで風車格子を作ることにもできる。上に述べた幾何学的競合格子を図2に示す。

これらの格子はその配位数や結合の仕方によりフラストレーションの強さが異なる。典型的なフラストレーション格子、三角格子、カゴメ格子、頂点共有型四面体格子上

講義ノート

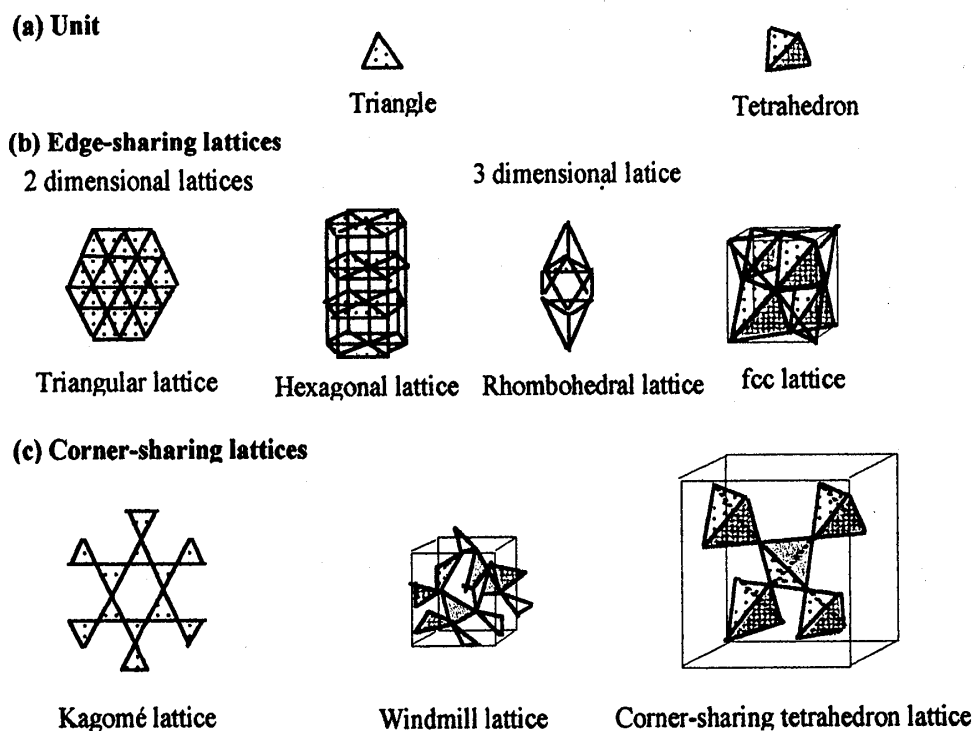


図2 幾何学的競合格子 (a)フラストレーションの単位
(b)稜共有型格子(c)頂点共有型格子

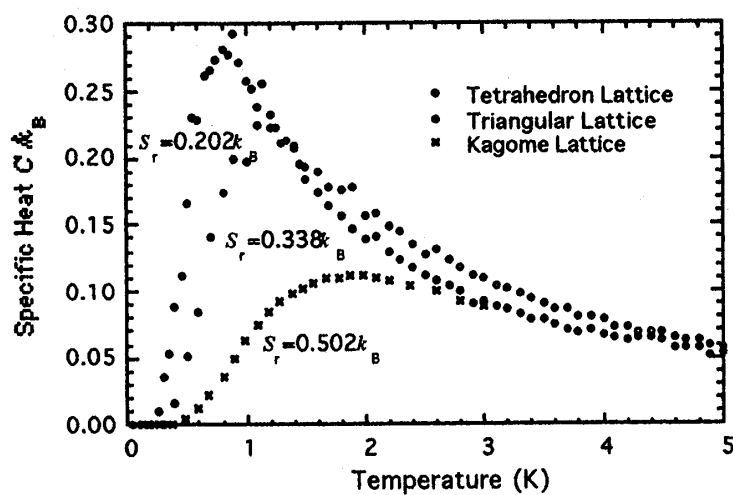


図3 Monte Carloシミュレーションによる三角格子、カゴメ格子、頂点共有四面体格子上的Isingスピンの比熱。

の Ising スピンに対する Monte Carlo シミュレーションの結果を図3に示す[9]。明らかにカゴメ格子で最も秩序が抑制され残留エントロピーが大きいのに対し、秩序度が最も高いのは頂点共有型四面体格子である。興味深いのは頂点共有型四面体格子の残留エントロピーが四面体を二次元的に並べても三次元的に並べてもアイスルールから予測される値と一致することである。これは低温になると個々の四面体の中で2個のupスピンと2個のdownスピンからなる強い相関が発達することによる。強いフラストレーションがあると全体としての長距離秩序化が進まないの、まず四面体plaquetteとか副格子の中で個別に相関が強くなるのである。一種の自己組織化といえる。

4. フラストレーション格子のモデル物質

幾何学的競合格子のモデル物質の例を表1にまとめる。二次元、三次元的最密配列である三角格子と四面体格子は自然界で比較的一般的に見られる。当初、菱面型積層のため面間相互作用がフラストレートするdelafossiteや αNaFeO_2 型化合物は、三角格子の優れたモデル化合物の有力な候補と考えられた[10]。しかしながら、これらの化合物では鉄族イオンが小さな距離で隣接しているので、強磁性的直接交換相互作用と反強磁性的 90° 超交換相互作用が打ち消し合って、第二近接相互作用などに比べ最近接相互作用があまり大きくならないことが多く、期待はずれであった[11]。理想的な三角格子のモデル物質はまだ見つかっていない。そのため磁気鎖の三角格子である ABX_3 が三角格子のモデル化合物として詳しく調べられてきた。

表1 フラストレーション系のモデル物質の例

Compounds	θ (K)	T_N (K)	T_f (K)
Hexagonal Lattice			
CsNiCl_3 ($J_{\parallel} \ll J_{\perp}$)	-69	4.86	
CsCoCl_3 ($J_{\parallel} \ll J_{\perp}$)	-150	21	
FeI_2 ($J_{\parallel} \gg J_{\perp}$)	-23.2	9.2	
Rhombohedral Lattice			
AgNiO_2 (Delafossite)	-100	28	
AgCrO_2 (Delafossite)	-132	25	
CuFeO_2 (Delafossite)	-82	15	
Stacked Kagomé Lattice			
$\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$	-596		3.5
Triangulated Kagomé Lattice			
$\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{cpa})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-216		5
Corner Sharing Tetrahedron Lattice			
$\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Pyrochlore)	-13.4		0.8
ZnV_2O_4 (Spinel)	-927	40	~100
$\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ (Laves)	-7		2.5
Windmill Lattice			
$\beta\text{-Mn}$			0.5

カゴメ格子でよく調べられているのはjarositeだけである。 $\text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ はしばしばカゴメ化合物と呼ばれるが、後で述べるように二層の二次元頂点共有型四面体格子

が二層の三角格子に挟まれた構造をもち、カゴメ化合物の性質はもっていない。

面心立方格子はきわめて一般的であるが、相互作用が強いものが多いため格子変形するので、フラストレーション系のモデル物質として適当なものはほとんどない。頂点共有型四面体格子は正spinel、pyrochlore、laves結晶などに広く見られ、最近、注目を浴びている。pyrochloreには4f原子を含むものが多いが、軌道モーメントによる強い異方性と結晶場分裂の問題があって状況が複雑な上、伝導電子がないと磁気相互作用がきわめて弱く、双極子相互作用の影響が無視できなくなるという困難が生じる。

フラストレーションの強さは最近接相互作用がどれだけ競合により抑制されるかが目安となる。Weiss温度は主要な磁気相互作用の強さを与えるので、磁気転移温度やスピン凍結温度でWeiss温度を割った値が大きいほどフラストレーションが強いといえる。表1にはその値も与えてあるが、一般的にこの値が5を越えるとフラストレーションが秩序化を抑制していると言ってよい。

5. モデル化合物におけるフラストレーションの例

5.1 CsCoCl_3

最も古典的で典型的な例が CsCoCl_3 である。この化合物では反強磁性的に強く結合した磁気鎖が三角格子を作るっている。磁化率が幅広い山を作る80K付近以下では磁気鎖内の反強磁性スピン相関が発達するので、低温では個々の磁気鎖があたかも一つの

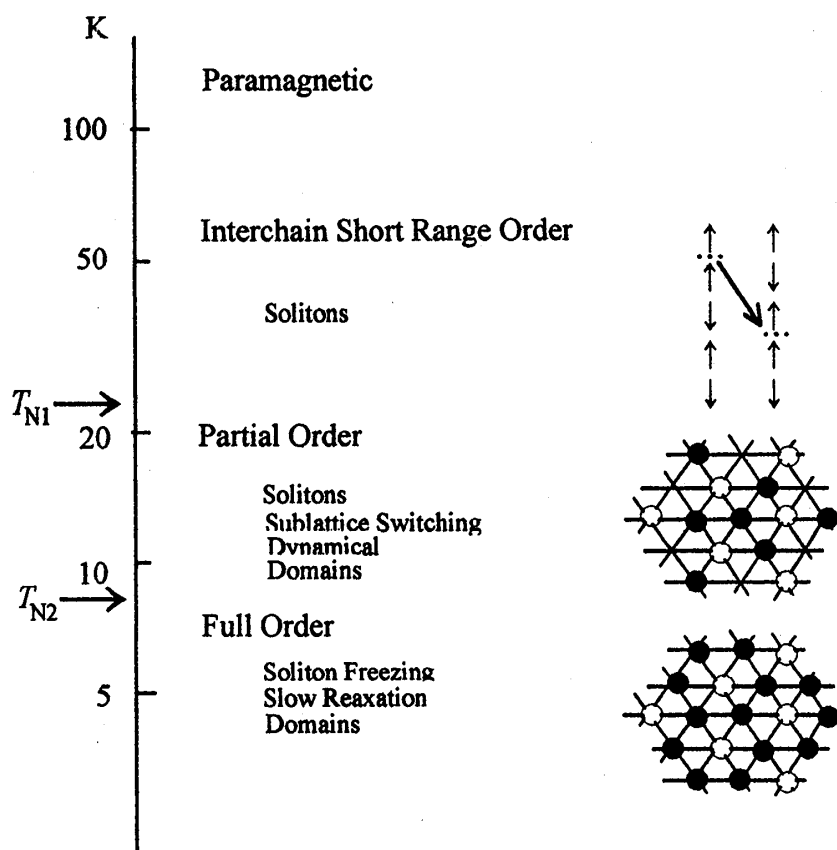


図4 CsCoCl_3 の秩序化過程。一つのc面で見て秩序化したupスピンを黒丸、downスピンを白丸で表してある。

Isingスピンのように振る舞い、三角格子反強磁性体の特徴を示す。最も特徴的なことは $T_{N1}=21\text{K}$ と $T_{N2}=9\text{K}$ で逐次相転移を示すことで、 T_{N1} 直下の中間温度相では1/3の磁気鎖が他の磁気鎖と相関をもたず。常磁性状態にあることである[12]。この部分無秩序相は、最近接スピン間の反強磁性相互作用と第二近接スピン間の強磁性相互作用の比がある範囲で見られる競合系に特徴的な相である。競合が強いと長距離秩序化によるエネルギー利得が少ないため、エントロピーの高い中間状態を経て徐々に秩序化するのである。

長い磁気鎖がどうして一つのスピンのように反転しうるかという当初の疑問に答えたのが磁壁ソリトンである。Isingスピン磁気鎖の第一励起状態は1個の磁壁であるが、この磁壁は磁気鎖の中をソリトンとして伝播することができる。一個の磁壁ソリトンが通過すると磁気鎖はスピン方向を反転する。

伝播するソリトンによるスピンの反転は比較的遅く、その運動は μSR 、NMR、中性子散乱、Mössbauer効果など多様な手段で詳細に研究されてきた[13]。

5.2 $\text{SrCr}_{0.4}\text{Ga}_{1.6}\text{O}_{10}$ (SCGO)

1980年代の終わりにmagnetoplumbite型構造をもつこの化合物がスピンの競合によると見られる奇妙な磁性を示すことが見いだされた[14]。高温の磁化率が反強磁性相互作用の強い $S=3/2$ のスピン系であることを示すにも関わらず、100K付近から磁化率の逆数がCurie-Weiss則からずればじめ、50K以下ではWeiss定数が一桁小さくなる。低温まで長距離秩序状態への磁気転移は見られない。4K付近でモーメントの凍結を思わせる山が磁化率に現れ、それ以下の温度では磁場中冷却効果を示すようになる。このスピン凍結温度は $T_f=4.2-0.49x$ という組成依存性を持ち、化学量論性が良くなる程高くなる。低温での比熱は T^2 の温度依存性をもつ。また T_f 以下で測定した μSR のスペクトルの緩和が強磁場によってもdecoupleされず、緩和率が温度変化しないことから、低温でモーメントが激しく揺らぎ続けていると考えられた。中性子非弾性散乱でも低温での強い揺らぎが示されたが、中性子スピンエコーからは T_f 以下でスピンが凍結しているという結果が得られた。

これらの奇妙な磁性に対しては多くの議論があり、格子の欠陥に原因を求めるモデルも多かったが[15]、 $x=0$ の結晶が得られなかったために明確な結論は得られなかった。最近我々はGaの一部をInで置換して格子をわずかに拡張することにより磁気格子に全く欠陥のない化合物を作製することに成功し、 T_f 以下の μSR のスペクトルは静的内部磁場による緩和で、これまでのモデルが正しくないことを明らかにした[16]。

今まで知られている性質を統一的に説明するために、我々は新たにplaquette秩序化モデルを提案した。カゴメ格子と呼ばれているSCGOは図5(a)に示したように二重の四面体格子が二層の三角格子に挟まれた構造をもつ。100K以下で二層の三角格子を作るCrが対となって一重項状態となることが中性子散乱から分かっている。その結果二重の四面体格子は互いに孤立化し、SCGOの磁性は二次元的性格をもつようになる。この二重の四面体格子は、図5(b)に示した複四面体が図5(c)のように三角格子を組んだものである。このような格子においては前節で述べたように低温で複四面体内の反強磁性的相関が強くなるので、7個のモーメントからなる複四面体は明らかに基底状態で一つのモーメントとして振る舞うことになる。その結果、二重の四面体格子は二次元三角格子と等価になる。この温度領域ではWeiss定数は高温の1/7となる。もしこの複四面体上のモーメントが異方性によりc軸方向を向くなら、このモーメントはフラストレーションにより秩序化せずランダムに凍結すると考えられる。凍結温度は複四面体モーメント間の相互作用の強さに比例するので、実験結果どうりに欠陥が少ないほど

凍結温度は高くなる。異方性はそれほど強くないと考えられるので、外部磁場によって状態が変わり磁場中冷却効果を示す。また凍結しても揺らぎは大きいので比熱は観測されているように二次元格子に対応して T^2 の温度依存性を示す。

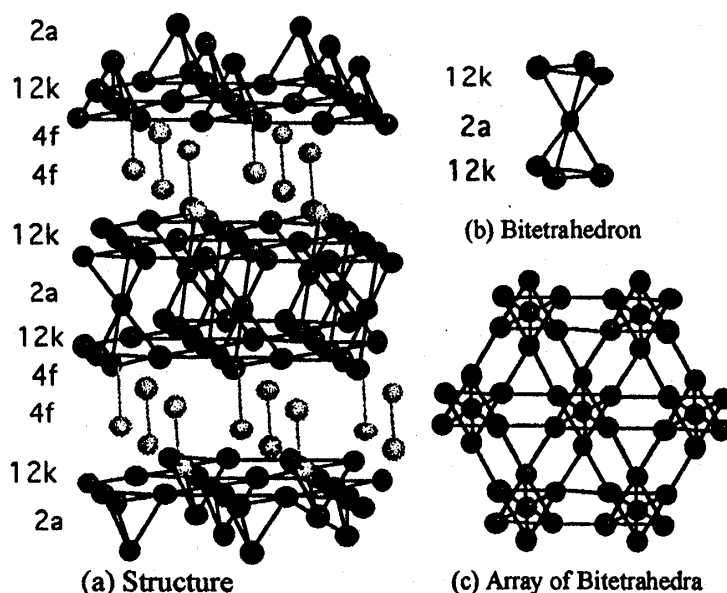


図5 SCGOの磁気格子。(a)全体の格子、(b)複四面体、(c)c軸方向から見た複四面体の配列。

μ SRの緩和が静的な内部磁場で起こっているにも関わらず外部磁場で容易にdecoupleされないのは結晶内に静止したミュオンが自由な μ^+ 状態ではなく、なんらかの形で外部磁場が遮蔽される状態にいたるためである。我々は絶縁体であるSCGOの中でミュオンが電子と結合してミュオニウムを形成し、そのミュオニウムが Cr^{3+} イオンを連結している酸素イオンと水素結合のような結合を生成しているというモデルを考えている。この結合を通じてミュオニウムはCrモーメントからの静的なtransferred hyperfine fieldを受けるが、外部磁場はミュオニウムの電子によって遮蔽される。実際、ミュオニウムにおけるミュオンと電子の結合磁場程度以上の外部磁場で内部磁場がdecoupleされることが観測されている。

ここではフラストレーション系の秩序化の特徴を二つの例しか書く余地がなかったが、講義ではさらにいくつかの例を話す予定である。

6. 低次元磁性体における量子効果

二次元格子である三角格子への興味から始まったフラストレーションの研究は低次元磁性体の研究と密接な関係にある。巨視的な縮重度をもつフラストレーション系の古典的基底状態は、量子化によりエネルギーの低い新しい基底状態を作りうる。先に述べたResonating Valence Bond (RVB)という量子状態は一重項スピン対が結晶中を動き回るためgapless状態である。しかし、これまでフラストレーション系で秩序化も凍結もしないで量子状態になる系は見つかっていない。RVB状態は酸化物超伝導の可能な機構の一つとして議論されるまではあまり注目されなかった。

最も早くから研究された $S=1/2$ のHeisenbergスピン一次元格子では、明らかに古典的スピン波では説明できない励起スペクトルが中性子散乱で観測され、基底状態の量子化が確認された。1983年にHaldaneによって $S=1$ のHeisenbergスピン一次元反強磁性体の基底状態が $S=1/2$ の系と異なりエネルギーギャップを伴う一重項であることが予想され[17]、その後実験的に確かめられた。量子数の違いで基底状態が極端に変わるという直感的には分かり難いHaldane状態はValence Bond Solidという実験家にも分かりやすいイメージで理解され[18]、NENPをはじめ多くの系について詳細な研究が行われてきた。

わずかな歪みを伴う格子の二量体化によってスピンの一重項状態が形成される現象をspin Peierls転移と呼ぶ。有機磁性体で知られていたこの転移が1993年に CuGeO_3 で発見されて以来[19]、置換効果や不純物効果などが有機磁性体より調べやすいため多くの研究がなされた。spin Peierls 系のように低温になって格子がひずんで二量体化が起こるのではなく、もともと結晶構造が二量体、三量体、四量体など最初から複合スピン構造をしている化合物もあり、それぞれ特徴的な量子効果を示す。

複数の一次元反強磁性鎖が反強磁性的に結合した系を梯子(ladder)系という。磁気鎖が偶数の場合は局在的な一重項状態が基底状態となり、エネルギーギャップをもつ[20]。一方奇数個の磁気鎖が関与する場合は一本の鎖と実質的には同等となり、基底状態は一重項状態ではない。梯子系は一次元格子と二次元格子の橋渡しをするものである。このような研究ができた背景には酸化物超伝導の発見がある。酸化物超伝導はCuの3d電子が強い交換相互作用をもちながら、反強磁性状態ではなく電子対を作って二次元的な超伝導量子状態になることによって発現している。二次元格子上的量子化に強い関心を持たれている。

図6に上に述べた量子スピン系の概念図を示す。

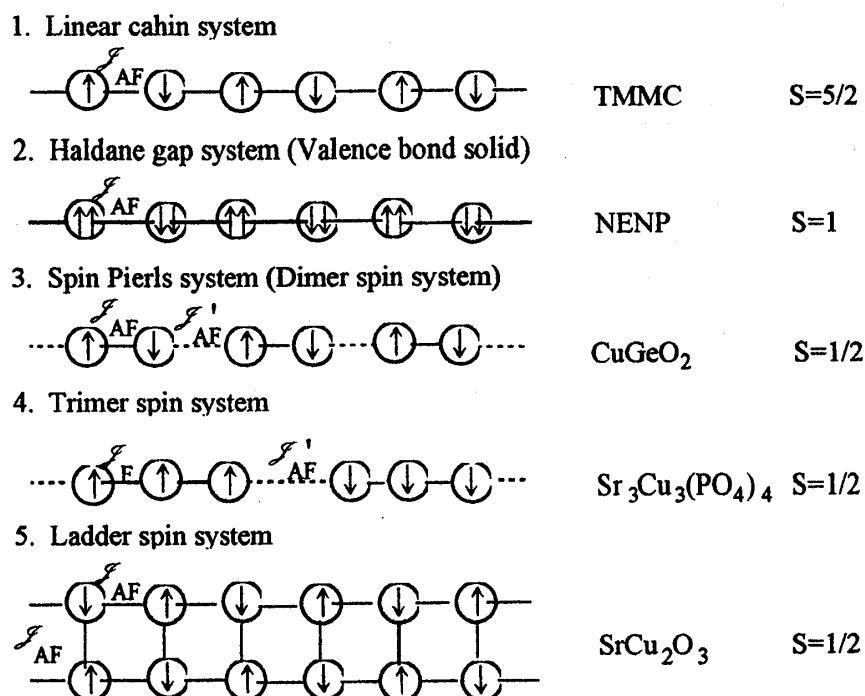


図6 一次元量子スピン系

7. 結語

磁性体におけるフラストレーションと量子効果が注目を浴びるようになって20年を越す年月が過ぎた。現象の全容がかなりはっきりしつつある現在、当初の新鮮さはないが、未解決の問題も多く、新しい発見もある。潮がぶつかりあっている潮目に魚が多いのと同様、いろいろな現象が絡み合うフラストレーションに関連する分野には今後も新しい発展が期待できる。

参考文献

- [1] L. Onsager: *Phys. Rev.* **65** (1944) 117.
- [2] G.H. Wannier: *Phys. Rev.* **79** (1950) 357.
- [3] I. Syoji: *Progr. Theor. Phys.* **6** (1951) 306.
- [4] L. Néel: *Annls. Phys.* **3** (1948) 137.
- [5] M. Yoshimori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **14** (1959) 807, T.A. Kaplan: *Phys. Rev.* **116** (1959) 888.
- [6] P. Bak and J. von Boehm: *Phys. Rev.* **B21** (1980) 297.
- [7] G. Toulouse: *Commun. Phys.* **2** (1977) 115.
- [8] P.W. Anderson: *Mater. Res. Bul.* **8** (1973) 153.
- [9] Y. Kobayashi, T. Takagi and M. Mekata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3006.
- [10] K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 3526.
- [11] Y. Ajiro, K. Hanasaki, T. Asano, T. Takagi, M. Mekata, H. Aruga-Katori and T. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3643.
- [12] M. Mekata: *J. Magn. Magn. Mater.* **90 & 91** (1990) 247.
- [13] T. Kohmoto, T. Goto, S. Maegawa, N. Fujiwara, Y. Fukuda, M. Kunitomo and M. Mekata: *Phys. Rev.* **B57** (1998) 2936.
- [14] X. Obradora, A. Labarta, A. Isalgue, J. Tejada, J. Rodriguez and M. Pernet: *Solid State Commun.* **65** (1988) 189.
- [15] 例えば R. Moessner and A.J. Berlinsky: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3293.
- [16] M. Mekata and Y. Yamada: submitted to *Can. J. Phys.*
- [17] F.D.M. Haldane: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1153.
- [18] I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb and H. Tasaki: *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 799.
- [19] M. Hase, J. Terasaki and K. Uchinokura: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3651.
- [20] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3463.